

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

BACK

NEXT

3 / 5

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-281437

(43)Date of publication of application : 27.10.1995

(51)Int.Cl.

G03F 7/033

B32B 27/00

G03F 7/027

(21)Application number : 06-075872

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.04.1994

(72)Inventor : MORI TORU
YOSHIDA MASAHIRO

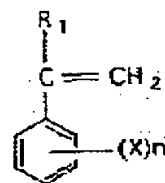
(54) PHOTODESETTING RESIN LAMINATED BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photodesetting resin laminated body useful for the production of a high-density printed circuit board having through holes of small diameter.

CONSTITUTION: The photodesetting resin layer of the photodesetting resin laminated body has 20-95% transmittance for UV rays of 365nm wavelength.

The thermoplastic polymer included in the photodesetting resin layer contains a compd. expressed by the formula and has 110-150° C glass transition temp. This laminated body is used for the production of a printed circuit board having small-diameter through holes. In the formula, R¹ is a hydrogen atom or alkyl group of 1-3 carbon number, X is a halogen atom or alkyl group of 1-3 carbon number, (n) is 0 or an integer 1 to 3 and when n>2, plural X may be same or different from each other.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-281437

(43) 公開日 平成7年(1995)10月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/033				N9, 15
B 3 2 B 27/00		Z 8413-4F		
G 0 3 F 7/027	5 0 2			N23

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平6-75872

(22) 出願日 平成6年(1994)4月14日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 森 徹

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 吉田 正宏

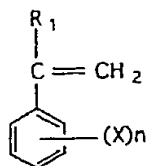
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂積層体

(57) 【要約】

【構成】 光硬化性樹脂層が、波長365nmの紫外線に対して20～95%の透過率を有し、該光硬化性樹脂層に含まれる熱可塑性高分子が、式(1)に示される化合物を含みかつガラス転移温度が110～150℃であることを特徴とする光硬化性樹脂積層体、およびこれを用いて小径スルーホールを持つプリント配線板を製造する方法。

【化1】



式(1)

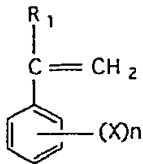
【効果】 本発明の光硬化性樹脂積層体は、小径スルーホールを有する高密度プリント配線板の製造に有用である。

(式中のR₁は水素原子または炭素数1～3のアルキル基、Xはハロゲン原子または炭素数1～3のアルキル基、nは0または1～3の整数であってnが2以上の場合、複数のXはたがいに同一であっても異なっても良い)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持層と、その一方の面に設けられた、波長365nmの紫外線に対して20～95%の紫外線透過率を有し、かつ(a)α、β-不飽和カルボン酸の中から選ばれる少なくとも1種の第1単量体15～40重量%、下記式(1)に示される化合物の中から選ばれる少なくとも1種の第2単量体5～35重量%、

【化1】



式(1)

(式中のR₁は水素原子または炭素数1～3のアルキル基、Xはハロゲン原子または炭素数1～3のアルキル基、nは0または1～3の整数であってnが2以上の場合、複数のXはたがいに同一であっても異なっても良い)および、炭素数1～6のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、炭素数2～6のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミドとその窒素上の水素が炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～6のアルコキシ基で置換された化合物、およびメタクリル酸グリシジルの中から選ばれる少なくとも1種の第3単量体20～75重量%、をビニル共重合して得られる重量平均分子量30,000から100,000でガラス転移温度が110～150℃の1種または2種以上の熱可塑性高分子30～70重量部、(b)1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する1種または2種以上の光重合性化合物30～70重量部、および(c)1種または2種以上の光重合開始剤0.01～20重量部を主成分とする光硬化性樹脂層とからなる光硬化性樹脂積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光硬化性樹脂積層体に関する。さらに詳しくは小径スルーホールを持つプリント配線板の製造に適した新規な光硬化性樹脂積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】スルーホールを持つプリント配線板の製造には、テンティング法と呼ばれる方法が多く使われている。テンティング法は、支持体と光硬化性樹脂層からなる、いわゆるドライフィルムレジスト(以下DFRと略記する)を用いて行われる。テンティング法は、DFRの光硬化性樹脂層で、金属被覆絶縁板(以下基板と略記する)の各貫通孔の両端開口部をカバーした後、配線パターンマスク等を通し露光することにより、貫通孔を覆う硬化レジスト(テンティング膜と呼ばれる)を形成

させ、現像液により未露光部分の光硬化性樹脂層の除去後、硬化レジスト画像以外のところの基板上の金属導体層をエッチングすることによりスルーホールを有するプリント配線板を製造する方法である。

【0003】ここで貫通孔を覆うように形成された硬化レジスト層は、スルーホールの周囲に形成される導体層(以下ランドと称する)表面に接着することにより保持され、エッチング液が貫通孔内に入り込むことを防いでいる。したがって、テンティング法においては、ランドを作ることは設計上不可欠で、その幅は0.5mm前後であった。

【0004】しかしながら、近年プリント配線板の高密度化が進み、従来よりも小さな直径の小径スルーホールとより狭いランドが多用されるようになった。小径スルーホールは、直径が0.5mm以下であり、ランド幅は0.1mm以下、好ましくは0.05mm以下である。ランド幅が狭いと小径貫通孔を覆う硬化レジスト膜の基板への接着が十分でなく、小径貫通孔内へのエッチング液のしみこみによる不良が多発し、実質的に製造が不可能である。従って、従来はテンティング法よりも工程が複雑・高コストである穴埋めインク法やめっき法を使わざるを得なかった。

【0005】これに対して、DFRの光硬化性樹脂層を小径貫通孔内に一定深さまで埋め込ませ、かつ十分光硬化させると、ランド幅以上にマスクと貫通孔の位置がずれた場合でも良好なテンティング膜が形成され、小径スルーホールを持つプリント配線板の製造が従来のテンティングプロセスでも可能となる技術が知られている(特開平3-236956公報)。これは「埋め込みテンティング法」として実用化され広まった。

【0006】「埋め込みテンティング法」は特開平3-236956公報に開示されているように、ラミネート速度を遅くすると光硬化性樹脂層が貫通孔へ深く埋め込まれ、より効果を発揮するため、遅い速度でラミネートする場合が多かった。しかしながら、ラミネート装置の一部は従来のテンティング法の通常ラミネート速度に適合するように設計されているため、「埋め込みテンティング法」に使用できないという制約があった。また、「埋め込みテンティング法」の利用が拡大するにつれて、ラミネート工程に関わる所要時間の短縮が求められてきた。

【0007】DFRにあっては、特開平3-236956公報に開示されているように粘度が低くなるに従い、光硬化性樹脂層の貫通孔への埋め込みが大きくなり、より効果がでるが、一方で耐コールドフロー性、すなわち、巻取りロールを保存する際、光硬化性樹脂層がロール端面から染み出さないことも要求される。染みだし(エッジヒューズと呼ばれる)た光硬化性樹脂層は、ラミネートの際にチップとなって飛び散り作業環境を汚染し、さらに基板表面に付着することにより不良基板の発

生を引き起こし、実用上非常に大きな問題となる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】小径スルーホールを持つプリント配線板製造において、ラミネート速度条件をより高速化しても、光硬化性樹脂層が「埋め込みテンティング法」として効果を発揮する深さまで貫通孔内へ埋め込まれ、しかも耐コールドフロー性を満足する光硬化性樹脂積層体の開発を課題とする。

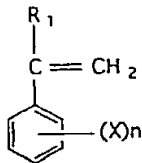
【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決すべく検討を重ねた結果、特定の紫外線透過率を持つ光硬化性樹脂層の中で、光硬化性樹脂層に含まれる熱可塑性高分子として特定の高分子を選ぶことにより、従来のテンティング法における通常ラミネート速度（2～3 m/分）でも光硬化性樹脂層が「埋め込みテンティング法」として効果を発揮する深さまで埋め込まれ、マスクと基板の貫通孔との位置がずれた場合でも良好なテンティング膜を形成させ、しかも耐コールドフロー性を有することを見出した。

【0010】すなわち本発明は、支持層と、その一方の面に設けられた、波長365 nmの紫外線に対して20～95%の紫外線透過率を有し、かつ（a） α 、 β -不飽和カルボン酸の中から選ばれる少なくとも1種の第1単量体15～40重量%、下記式（1）に示される化合物の中から選ばれる少なくとも1種の第2単量体5～35重量%、

【0011】

【化2】



式（1）

【0012】（式中のR₁は水素原子または炭素数1～3のアルキル基、Xはハロゲン原子または炭素数1～3のアルキル基、nは0または1～3の整数であってnが2以上の場合、複数のXはたがいに同一であっても異なってもよい）および、炭素数1～6のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、炭素数2～6のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミドとその窒素上の水素が炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～6のアルコキシ基で置換された化合物、およびメタクリル酸グリシジルの中から選ばれる少なくとも1種の第3単量体20～75重量%、をビニル共重合して得られる重量平均分子量30、000から100、000でガラス転移温度が110～150℃の1種または2種以上の熱可塑性高分子30～

70重量部、（b）1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する1種または2種以上の光重合性化合物30～70重量部、および（c）1種または2種以上の光重合開始剤0.01～20重量部を主成分とする光硬化性樹脂層とからなる光硬化性樹脂積層体に関する。

【0013】本発明の光硬化性樹脂積層体は、特に直径が0.5 mm以下、ランド幅が0.1 mm以下の小径スルーホールを持つプリント配線板を製造する際のレジスト膜として有用である。本発明の光硬化性樹脂積層体を小径貫通孔を有する基板の両面に3 m/分以下の速度で積層し、基板の両側から露光後、エッチングにより得られる硬化レジスト層は、マスクのずれにより実質的にランドが形成されなかった部分においてもエッチング液の貫通孔内へのしみこみが無い正常な小径スルーホールが得られる。したがって、本発明の光硬化性樹脂積層体を用いることにより、従来のテンティング法では歩留りの良い製造が難しかった小径スルーホールを有するプリント配線板が、従来のテンティング法に用いられる通常のラミネート速度で製造可能となるために、特別な仕様のラミネーターでなくとも製造可能となり、しかもラミネート作業時間が短縮される。

【0014】本発明の光硬化性樹脂積層体を構成する光硬化性樹脂層の波長365 nmにおける紫外線透過率（以下、“365 nm透過率”と略記する）は、20～95%であることが必要である。より好ましくは25～60%である。365 nm透過率が20%より低いとランドが無い部分において十分なテンティング膜強度が得られず、エッチング液のしみこみを生ずるようになる。一方、365 nm透過率が95%以上より大きいと、露光時間が長くなり生産性の面で不利となる。

【0015】この光硬化性樹脂層が特定のビニル共重合体からなる熱可塑性高分子を含有することにより、3 m/分以下の幅広い範囲のラミネート速度でも、小径貫通孔に所定深さまで埋め込まれる光硬化性樹脂積層体が実現可能となった。本発明においては、光重合性樹脂層は、前記熱可塑性高分子（a）、1分子中に1個以上のエチレン不飽和基を有する1種または2種以上の光重合性化合物（b）、および1種または2種以上の光重合開始剤（c）を主成分とするものである。

【0016】熱可塑性高分子としては、下記第1～3単量体をビニル共重合して得られるものが使用される。第1単量体としては、 α 、 β -不飽和カルボン酸15～40重量%、好ましくは20～30重量%が用いられる。15重量%より少ないと、アルカリ水溶液による現像が困難になる。40重量%より多いと、重合中に溶媒に不溶となるため合成できなくなる。

【0017】具体例としては、（メタ）アクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸半エステル等であり、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。特にメタク

リル酸が好ましい。共重合させる第2単量体として、前記式(1)に示される化合物5~35重量%、好ましくは15~30重量%が用いられる。5重量%より少ないと、耐コールドフロー性が低下し、エッジヒューズが激しく製品としての保存が困難になる。35重量%より多いと、共重合中に溶媒に対する溶解性が低下し重合が完結しにくい上、光硬化性樹脂層の現像時間が著しく長くなる。

【0018】具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-クロロスチレン等であり、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。特にスチレンが好ましい。さらに共重合させる第3単量体としては、炭素数1~6のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、炭素数2~6のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミドとその窒素上の水素が炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~6のアルコキシ基で置換された化合物、およびメタクリル酸グリシジルの中から選ばれる少なくとも1種の化合物20~75重量%、好ましくは45~65重量%が用いられる。20重量%より少ないと、光硬化性樹脂層の可撓性が低下する。75重量%より多いと、耐コールドフロー性が低下する。

【0019】具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸-*i*so-プロピル、(メタ)アクリル酸-*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸-*sec*-ブチル、(メタ)アクリル酸-*tert*-ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-ブトキシメチロールアクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸グリシジル等であり、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。特にメタクリル酸メチルが好ましい。

【0020】熱可塑性高分子の重量平均分子量は、30,000から100,000であり、好ましくは30,000から60,000である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により標準ポリスチレンの検量線を用いて測定した値である。30,000より小さいと、光硬化性樹脂層が脆くなり、ラミネート時のフィルム切断において切断部周辺に微細な割れが発生し使用に適さない。100,000より大きいと、現像性が悪化する。

【0021】熱可塑性高分子のガラス転移温度は、110~150℃でなければならない。好ましくは115~140℃である。ガラス転移温度は、共重合体中に含まれる単量体の単独重合体のガラス転移温度(T_g_n: F

oxの式においてのみ単位は絶対温度(K)および各単量体の重量分率(w_n)から、下記Foxの式により求められる。

$$1/T_g(\text{共重合体}) = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} + \dots + w_n/T_{gn}$$

ガラス転移温度が110℃より低いと、90℃における粘度が本発明の範囲に入ることと、耐コールドフロー性との両方を満たすことができない。つまり、90℃の粘度を小さくするとコールドフローが大きくなり、耐コールドフロー性を良好にすると90℃の粘度が大きくなり、埋め込みが小さくなる。ガラス転移温度が150℃より高いと溶解性が低下し、均一な光硬化性樹脂組成物ができない。

【0022】光硬化性樹脂層に含有される熱可塑性高分子の量は、1種または2種以上の混合であってもよいが、総量として30~70重量部の範囲であり、好ましくは40~60重量部である。30重量部より少ないと、耐コールドフロー性が低下する。70重量部より多いと、光硬化性樹脂層が脆くなる。熱可塑性高分子は、第1~3単量体の混合物を、アセトン、メチルエチルケトン、イソプロパノール等の溶剤で希釈した溶液に、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル重合開始剤を適量添加し、加熱攪拌することにより合成することが好ましい。混合物の一部を反応液に滴下しながら合成する場合もある。また、反応終了後さらに溶剤を加えて、所望の濃度に調製する場合もある。溶液重合以外にも、塊状重合、懸濁重合および乳化重合でも合成可能である。

【0023】光硬化性樹脂層の成分の1つである1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物は、30~70重量部、好ましくは40~60重量部用いられる。30重量部より少ないと、硬化が十分でなくレジストとしての強度が不足する。70重量部より多いと、剥離時間が長くなる。この化合物の具体例としては、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、 β -ヒドロキシプロピル- β' -（アクロイルオキシ）プロピルフタレート、1,4-テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、オクタプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレー

ト、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビス(ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート)ポリプロピレングリコール、4-ノルマルオクチルフェノキシペンタプロピレングリコールアクリレート等がある。また、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナートなどの多価イソシアナート化合物と、

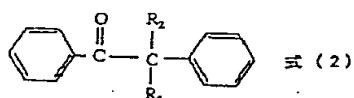
2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアクリレート化合物とのウレタン化反応物などが挙げられる。それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】光重合開始剤は、0.01~20重量部、好ましくは1~10重量部用いられる。0.01重量部より少ないと感度が十分ではない。20重量部より多いと、365nm透過率が20%以上にすることが難しい。光重合開始剤の種類と量は、光硬化性樹脂層の365nm透過率を20~95%の範囲にするように選択される。365nmの紫外線に対して吸収の大きい光重合開始剤を用いる場合は、添加量を少なくする。逆に吸収の小さい光重合開始剤を用いる場合は、添加量を多くする。

【0025】好ましい光重合開始剤の例としては下記式(2)、(3)および(4)で示される化合物を挙げることができる。

【0026】

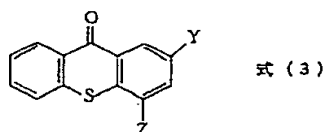
【化3】



【0027】【R₁、R₂はおのこの独立的に水素、水酸基、アルキル基、アルコキシ基またはフェノキシ基を示すが、R₁、R₂が同時に水酸基であることはない】具体例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジプロピルケタール、ベンジルジフェニルケタール、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテルなど挙げることができる。

【0028】

【化4】



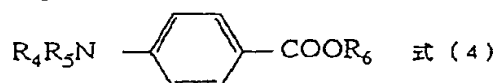
【0029】【式中、Y及びZは水素、炭素数4以下の

アルキル基またはハロゲン】

具体例としては、チオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-フルオロチオキサントン、4-フルオロチオキサントン、2-クロロチオキサントン、4-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントンなどを挙げることができる。

10 【0030】

【化5】



【0031】【式中、R₁及びR₂は炭素数3以下のアルキル基、R₃は水素または炭素数18以下のアルキル基】

20

具体例としては、p-ジメチルアミノ安息香酸、p-ジエチルアミノ安息香酸及びp-ジイソプロピルアミノ安息香酸及びこれらと下記のアルコールのエステル化物が挙げられる。アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等を挙げることができる。

30

【0032】また、これらの開始剤に加えて、公知のあらゆる化合物を用いることができる。例えば、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン【ミヒラーズケトン】、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどの芳香族ケトン類、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体等のビイミダゾール化合物、9-フェニルアクリジン等のアクリジン類、α、α'-ジメトキシ-α-モルホリノ-メチルチオフェニルアセトフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルホスホンオキシド、フェニルグリシン、さらに1-フェニル-1,2-プロパンジオール-2-o-ベンゾイルオキシム、2,3-ジオキソ-3-フェニルプロピオン酸エチル-2-(o-ベンゾイルカルボニル)-オキシム等のオキシムエステル類がある。

40

【0033】光硬化性樹脂の熱安定性、保存安定性を向上させるために、光硬化性樹脂層にラジカル重合禁止剤を含有させることは好ましいことである。例えば、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、塩化第一銅、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4

50

ーメチル-6-tert-ブチルフェノール)等がある。

〔0034〕光硬化性樹脂層は染料、顔料等の着色物質を含有してもよい。例えばフクシン、フタロシアニングリーン、オーラミン塩基、カルコキシドグリーンS、パラマジェンタ、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー2B、ピクトリアブルー、マラカイトグリーン、ベイシックブルー20、ダイヤモンドグリーン等がある。

〔0035〕また、光照射により発色する発色系染料を含有しても良い。発色系染料としては、ロイコ染料とハロゲン化合物の組み合わせが良く知られている。ロイコ染料としては、例えばトリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン〔ロイコクリスタルバイオレット〕、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン〔ロイコマラカイトグリーン〕等が挙げられる。一方ハロゲン化合物としては臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリプロモメチルフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(p-クロロフェニル)エタン、ヘキサクロロエタン等がある。

〔0036〕さらに光硬化性樹脂層は、必要に応じて可塑剤等の添加剤を含有しても良い。例えばジエチルフタレート等のフタル酸エステル類が例示できる。光硬化性樹脂層は、90℃における粘度が $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^4$ ポイズであることが好ましく、さらに好ましくは $10^3 \sim 10^4$ ポイズ、最も好ましくは $10^3 \sim 10^4$ ポイズである。90℃における粘度が小さいことにより、3m/分以下の幅広い範囲のラミネート速度でも、小径貫通孔に所定深さまで埋め込むことができる。粘度が 5×10^4 ポイズより大きいと、光硬化性樹脂層の小径貫通孔内への埋め込み性が低下する。一方粘度が低くなるにしろ、光硬化性樹脂層は小径貫通孔の中へ埋め込まれやすくなるが、耐コールドフロー性が悪化する。 5×10^4 ポイズ未満では、製品の長期にわたるロール形状保持ができなくなる。

〔0037〕光硬化性樹脂層の厚みは30~100μmの範囲から選ばれるが、好ましい範囲は35~70μmである。厚みが30μmより薄いと、貫通孔開口部の光硬化性樹脂層のテンティング膜が現像時に膨潤したり破れを起こしやすくなり、また貫通孔内に埋め込まれる光硬化性樹脂層の深さが十分でなく信頼性が低下する。一方、厚みが100μmより厚いと、波長365nm透過率を20%以上に保つことが難しく、解像性も悪くなるため好ましくない。

〔0038〕光硬化性樹脂層の支持層としては、活性光を透過する透明なものが望ましい。例えば、ポリエ

チレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合体フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、セルロース誘導体フィルム等が挙げられる。これらのフィルムは必要に応じて延伸されたものも使用可能である。

〔0039〕支持層の一方の面に光硬化性樹脂層を積層したのち、光硬化性樹脂層表面に必要に応じて保護層を積層する。この保護層の重要な特性は、光硬化性樹脂層との密着力について、支持層よりも保護層の方が充分小さく容易に剥離できることである。例えばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等がある。また、特開昭59-202457号公報に示された剥離性の優れたフィルムを用いることもできる。

〔0040〕本発明の光硬化性樹脂積層体は、小径スルーホールを持つプリント配線板製造における「埋め込みテンティング法」に使用できる。すなわち、本発明の光硬化性樹脂積層体は、貫通孔を持つ金属被覆絶縁板に光硬化性樹脂積層体をラミネートし、露光、現像、エッチングすることにより小径スルーホールを持つプリント配線板を製造する方法において、該光硬化性樹脂積層体をラミネートする際に、貫通孔の内周縁から貫通孔内壁に沿って該内壁に延びる光硬化性樹脂層の埋め込みの深さを、該深さの金属被覆絶縁板の各面の金属導体層の厚さに対し、0.3以上とする方法に用いる場合、優れた効果を発揮する。

〔0041〕本発明の光硬化性樹脂積層体を金属被覆絶縁板の両面に積層し、貫通孔内部に埋め込ませる工程において、貫通孔の内周縁から貫通孔内壁に沿って該内壁上に延びる光硬化性樹脂層の埋め込みの深さが、該深さの金属被覆絶縁板の各面の金属導体層の厚さに対し0.3以上とは、図1において、貫通孔内周縁から内壁上に延びる光硬化性樹脂層の深さdを、絶縁板の両面に形成された導体層厚みtで割った値が0.3以上であることをいう。0.5以上がさらに好ましく、1.1以上が最も好ましい。この値が大きいほど、大きなずれ幅に対しても欠陥が生じにくく好ましいが、2以上ではそれ以上の効果の増加は認められず、またエッチング後の硬化レジスト層の剥離時間が長くなって生産性が低下する。0.3より小さいと従来のテンティング法との有意な差が無くなる。

〔0042〕本発明の光硬化性樹脂積層体の基板への積層方法は、従来のテンティング法で使用されているホットロールラミネーターあるいは真空ラミネーターを用いることができるが、貫通孔の内周縁から内壁上に埋め込ませるために、ラミネーターのロール温度、圧力、ラミネート速度等を適切に設定する必要がある。一般的に、

より深く光硬化性樹脂層を埋め込ませるためには、ロール温度および圧力を上げ、ラミネート速度を遅くすると効果がある。さらに特開平 3-236956 公報に開示されているように 2 段式ホットロールラミネーターを用いるとさらに好ましい。

【0043】露光は、配線として残したい部分および導電性貫通孔の開口部の被覆として残したい部分が透明な高透過性マスクを通し、超高压水銀灯などの紫外線を用いて行われる。現像は、アルカリ水溶液を用いて未露光部を現像除去する。アルカリ水溶液としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液を用いる。最も一般的には 0.5~3% の炭酸ナトリウム水溶液が用いられる。

【0044】エッチングは酸性エッチング、アルカリエッチングなど、使用する DFR に適した方法で行うことができる。エッチング後の光硬化レジストの剥離は、現像で用いたアルカリ水溶液よりもさらに強いアルカリ性の水溶液により剥離される。例えば、1~5% の水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの水溶液を用いる。

【0045】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の範囲は、実施例に限定されるものではない。以下の実施例中の「部」はすべて「重量部」である。実施例中の諸特性は、次の方法により測定した。

1) 分子量

日本分光製ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりポリスチレン換算の重量平均分子量として求めた。

2) 粘度

島津製作所製フローテスター CFT-500 を用いた。

3) 紫外線透過率

島津製作所製 UV 分光計 UV-240 で、測定側にポリエチレンテレフタレートフィルムと光硬化性樹脂層の積層体を置き、リファレンス側にポリエチレンテレフタレートフィルムを置き、T% モードにより測定した。

4) ガラス転移温度 (Tg)

Fox の式に当てはめ、算出した。

5) コールドフロー性の評価

【プレスフロー試験】光硬化性樹脂層積層体を 2.5 cm 角に切り、保護フィルム (ポリエチレンフィルム) を剥がし、ポリエチレンテレフタレートフィルム 10 cm 角の中央にはさみ、40℃ に加熱した油圧プレスにより *

P-1 (36% MEK 溶液)

ノナエチレングリコールジアクリレート (M-1)

ヘキサメチレンジイソシアネートとオリゴプロピレングリコールモノメタクリレートとのウレタン反応物 (M-2)

無水フタル酸と 2-ヒドロキシプロピルアクリレートとの半エステル化合物とプロピレンオキシドとの反応物 (M-3: 日本触媒化学社製 OE-A200)

10 重量部

ベンジルジメチルケタール (I-1)

2, 4-ジエチルチオキサントン (I-2)

5 重量部

0.3 重量部

* 100 kg の力を 5 分間加え、レジストの 4 方向でのみ出し幅を測定し、その平均値を求めた。

【0046】この値が 0.8 mm 以上であると、ロール状にして保存した場合に、ロールの端面にエッジヒューズが発生し、実質的にラミネーターにより基板に安定して積層する事ができなくなることが分かっている。

6) 光硬化性樹脂層の貫通孔内周縁から内壁上への埋め込み深さ (以下、単に「埋め込み深さ」と略記する)

現像後の基板をエポキシ樹脂により包埋硬化し、貫通孔が現れるまで研磨し、光学顕微鏡で基板表面から内壁上に延びた長さ d を測定した。(図 1)

7) 小径スルーホールの開口部被覆保持率

エッチング後、光学顕微鏡により開口部被覆を観察し、破れの有無を確認した。

【0047】A: テンディング膜が完全に小径スルーホールの開口部を被覆しており、エッチング液のスルーホール内への染み込みが無いホール数

B: 観察ホール全数

開口部被覆保持率 (%) = (A/B) × 100

20 【0048】

【合成例】かきませ器、還流冷却器、温度計を備えた 2 リットル容のセバブルフラスコに、メチルエチルケトン (MEK) 350 g を入れ、窒素気流下、80℃ でかきませながら単体としてメタクリル酸 100 g、スチレン 100 g、メタクリル酸メチル 160 g、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル 40 g、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 4 g の均一混合物を 4 時間かけて滴下した。8 時間加熱・攪拌し、アゾビスイソブチロニトリル 3 g を MEK 溶液として加え、さらに 12 時間加熱・攪拌した。最後に MEK 400 g を加えて、溶液濃度を 35% 前後に調整し、目的の熱可塑性高分子 (P-1) を得た。分子量は 4.8 万、Tg は 130℃ であった。

【0049】表 1 と表 2 に示した単体組成 (単体総量: 400 g) と重合開始剤 (アゾビスイソブチロニトリル) を用いて上記の方法を繰り返し、各種の熱可塑性高分子を合成した。

【0050】

【実施例 1】合成例で重合した熱可塑性高分子溶液 P-1 と、光重合性化合物、光重合開始剤およびその他の成分を次に示す成分比で、12 時間かきませた。

144 重量部

10 重量部

22 重量部

10 重量部

5 重量部

0.3 重量部

p-ジメチルアミノ安息香酸エチル (I-3)

マラカイトグリーン (D-1)

ロイコクリスタルバイオレット (D-2)

トリプロモフェニルスルホン (D-3)

MEK

次にこの混合溶液を、厚さ20 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム (PETフィルム) にバーコーターを用いて均一に塗布し、90℃の乾燥機中で5分間乾燥して光硬化性樹脂層の厚さ50 μ mの積層体を得た。その後、光硬化性樹脂層のPETフィルムを積層していない側に28 μ mのポリエチレンフィルム (PEフィルム) を張り合わせて目的の光硬化性樹脂積層体を得た。この光硬化性樹脂層の90℃における粘度は 7×10^3 ポイズであり、365nm透過率は38%であった。

【0051】この光硬化性樹脂積層体のPEフィルムを剥がしながら、光硬化性樹脂層を330 \times 330 \times 1.6mmの寸法の銅張り積層板に2段式ホットロールラミネーター (旭化成工業製「AL-700」) により120/160℃でラミネートした。内径が4cmのエアシリンダーを用い加圧し、エアシリンダーに加えたエア圧力は6.8kg/cm² ゲージとし、ラミネート速度は1.0m/分とした。用いた銅張り積層板はガラス繊維エポキシ基材の両面に18 μ m銅箔を張り合わせ、直径0.35mmの貫通孔を作り、めっきによりさらに約25 μ mの銅を析出させて両面の導通を図ったものとした。光硬化性樹脂層の埋め込み深さは、100 μ mだった。

【0052】光硬化性樹脂層に、直径0.4mmの円状の導通部を貫通孔の位置に合わせて1000個作ったネガフィルムを通して、超高圧水銀ランプ (オーク製作所製HMW-201KB) により100mJ/cm² で露光した。この時一方の面は、マスクをずれ幅が80 μ mまたは10 μ mとなるようにずらして露光し、もう一方の面はずれないようにして露光した。マスクをずらした場合は、スルーホールを中心とスルーホール上を覆う硬化レジスト画像の中心を通る線上でスルーホール内壁面

3重量部

0.04重量部

0.4重量部

0.5重量部

11重量部

からスルーホール上を覆う硬化レジスト画像の上面までの長さをマスクずれ幅とした。

【0053】続いてPETフィルムを剥離した後、30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液を60秒スプレーし、未露光部分を溶解除去した。さらに50℃の塩化第二銅溶液を115秒スプレーし、硬化レジストの無い部分の銅をエッチングした。スルーホール開口部被覆保持率 (以下、ずれ保持率と略記する) はマスクずれ10 μ mの場合、100%であった。

【0054】次に50℃の3%水酸化ナトリウム水溶液を120秒スプレーしてレジストとして用いた硬化樹脂膜を剥離した後テスターによりスルーホール内部の導通を調べたところ、マスクずれ80 μ mの基板の断線は0箇所 (0.0%) であり、マスクずれ10 μ mの基板の断線は0箇所 (0.0%) であった。同様の方法で、ラミネート速度を3.0m/分でラミネートしたところ、埋め込み深さは、30 μ mであり、エッチング後のずれ保持率は100%であった。さらにレジスト剥離後の導通は、マスクずれ80 μ mの場合、10箇所 (1.0%) であり、マスクずれ10 μ mの場合、0箇所 (0.0%) であった。

【0055】

【実施例2～9および比較例1～7】表3～6に示した組成を用いた以外は実施例1と同様にして、積層板および配線板を得た。なお、表3～6に示す組成の略号は、熱可塑性高分子については表1～2に、他の成分については実施例1および以下に示すものである。

【0056】1-4: ミヒラーズケトン

【0057】

【表1】

15

16

単量体組成 (重量%)		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
	メタクリル酸	25	25	25	25	25	25	25
	スチレン	25	25	25	25	40	25	15
	メタクリル酸 メチル	40	45	40	49	35	50	60
	メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	10						
	アクリロニトリル		5					
	メタクリル酸 n-ブチル			10				
	N-ブチルメタクリル アクリルアミド				1			
	アクリル酸 n-ブチル							
	アクリル酸 2-エチルヘキシル							
	重合開始剤 初期仕込量	AIBN (ppr)	1.0	0.6	1.0	0.6	1.25	0.6
重合結果		良好	良好	良好	良好	残存モノマー大	良好	良好
濃度	(%)	36	36	37	36	35	37	36
重量平均分子量	$\times 10^{-4}$	4.8	7.3	5.3	4.9	3.3	5.5	5.7
Tg	(℃)	130	125	116	128	127	128	129

[0058]

30 [表2]

17

18

単量体組成 (重量%)		P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13
	メタクリル酸	25	25	25	25	25	25
	スチレン	7.5	4	25			
	メタクリル酸 メチル	67.5	71	40	65	60	65
	メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル						
	アクリロニトリル						
	メタクリル酸 n-ブチル						10
	N-ブトキシメチル アクリルアミド						
	アクリル酸 n-ブチル			10	10		
	アクリル酸 2-エチルヘキシル					15	
	重合開始剤 初期仕込量	AIBN (ppr)	0.6	0.6	1.0	1.0	0.6
重合結果		良好	良好	良好	良好	良好	良好
濃度	(%)	36	36	36	39	30	37
重量平均分子量	$\times 10^{-4}$	4.1	4.5	5.3	4.1	6.3	5.0
T _g	(℃)	129	129	100	101	89	117

[0059]

30 【表3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
組成 () 内は重量部	P-1(144) M-1(10) M-2(22) M-3(10) I-1(5) I-2(0.3) I-3(3) D-1(0.04) D-2(0.4) D-3(0.5) MEK(11)	P-1(144) M-1(10) M-2(22) M-3(10) I-1(5) D-1(0.04) D-2(0.4) D-3(0.5) MEK(8)	P-1(144) M-1(10) M-2(22) M-3(10) I-1(5) D-1(0.04) D-2(0.4) D-3(0.5) MEK(8)	P-2(142) M-1(10) M-2(23) M-3(10) I-1(5) I-2(0.3) I-3(3) D-1(0.04) D-2(0.4) D-3(0.5) MEK(12)
熱可塑性高分子の T _g (°C)	130	130	130	125
90°C の粘度 (ポイズ)	7×10 ³	6×10 ³	7×10 ³	9×10 ³
厚み (μm)	50	50	40	50
365nm 透過率 (%)	38	68	46	38
プレスフロー (μm)	700	720	560	780
ラミネート速度 1m/分				
埋め込み深さ (μm)	100	100	80	90
マスクずれ 10μm のずれ保持率 (%)	100	100	100	100
スルーホール断線率 (%)	マスクずれ 10μm	0.0	0.0	0.0
	マスクずれ 80μm	0.0	0.0	0.0
ラミネート速度 3m/分				
埋め込み深さ (μm)	30	30	15	20
マスクずれ 10μm のずれ保持率 (%)	100	100	100	100
スルーホール断線率 (%)	マスクずれ 10μm	0.0	0.0	0.0
	マスクずれ 80μm	1.0	0.0	12.0

[0060]

【表 4】

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
組成 () 内は重量部	P-3(141) M-1(10) M-2(22) M-3(10) I-1(5) I-2(0.3) I-3(3) D-1(0.04) D-2(0.4) D-3(0.5) MEK(14)	P-4(147) M-1(10) M-2(23) M-3(10) I-1(5) I-2(0.3) I-3(3) D-1(0.04) D-2(0.4) D-3(0.5) MEK(9)	P-6(135) M-1(10) M-2(24) M-3(10) I-1(5) I-2(0.3) I-3(3) D-1(0.04) D-2(0.4) D-3(0.5) MEK(18)	P-7(139) M-1(10) M-2(24) M-3(10) I-1(5) I-2(0.3) I-3(3) D-1(0.04) D-2(0.4) D-3(0.5) MEK(14)
熱可塑性高分子のT _g (°C)	116	128	128	129
90°Cの粘度 (ポイズ)	1×10 ⁴	5×10 ⁴	7×10 ³	1×10 ⁴
厚み (μm)	50	50	50	50
365nm透過率 (%)	38	38	38	38
プレスフロー (μm)	780	500	720	550
ラミネート速度 1m/分				
埋め込み深さ (μm)	84	70	110	85
マスクずれ10μmのずれ保持率 (%)	100	100	100	100
スルーホール断線率 (%)	マスクずれ10μm	0.0	0.0	0.0
	マスクずれ80μm	0.1	0.3	0.0
ラミネート速度 3m/分				
埋め込み深さ (μm)	20	18	30	20
マスクずれ10μmのずれ保持率 (%)	100	95	100	100
スルーホール断線率 (%)	マスクずれ10μm	0.0	0.0	0.0
	マスクずれ80μm	22.0	30.0	25.0

[0061]

【表5】

		実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3
組成 () 内は重量部		P-8(139)	P-9(139)	P-10(139)	P-11(133)
		M-1(10)	M-1(10)	M-1(10)	M-1(10)
		M-2(24)	M-2(24)	M-2(24)	M-2(22)
		M-3(10)	M-3(10)	M-3(10)	M-3(10)
		I-1(5)	I-1(5)	I-1(5)	I-1(5)
		I-2(0.3)	I-2(0.3)	I-2(0.3)	I-2(0.3)
		I-3(3)	I-3(3)	I-3(3)	I-3(3)
		D-1(0.04)	D-1(0.04)	D-1(0.04)	D-1(0.04)
		D-2(0.4)	D-2(0.4)	D-2(0.4)	D-2(0.4)
		D-3(0.5)	D-3(0.5)	D-3(0.5)	D-3(0.5)
		MEK(14)	MEK(14)	MEK(14)	MEK(22)
熱可塑性高分子のT _g (°C)		129	129	100	101
90°Cの粘度 (ポイズ)		2×10 ⁴	3×10 ⁴	7×10 ³	7×10 ⁴
厚み (μm)		50	50	50	50
365nm透過率 (%)		38	38	38	38
プレスフロー (μm)		550	900	1000	400
ラミネート速度 1m/分					
埋め込み深さ (μm)		80	80	110	50
マスクずれ10μmのずれ保持率 (%)		100	100	100	50
スルーホール断線率 (%)	マスクずれ10μm	0.0	0.0	0.0	0.0
	マスクずれ80μm	0.1	0.0	0.0	0.0
ラミネート速度 3m/分					
埋め込み深さ (μm)		15	27	30	5
マスクずれ10μmのずれ保持率 (%)		100	100	100	35
スルーホール断線率 (%)	マスクずれ10μm	0.0	0.0	0.0	14.0
	マスクずれ80μm	12.0	1.0	0.0	65.0

[0062]

[表6]

	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
組成 () 内は重量部	P-11(128) M-1(10) M-2(24) M-3(10) I-1(5) I-2(0.3) I-3(3) D-1(0.04) D-2(0.4) D-3(0.5) MEK(25)	P-11(128) M-1(10) M-2(24) M-3(10) I-1(5) I-4(0.11) D-1(0.04) D-2(0.4) D-3(0.5) MEK(25)	P-12(173) M-1(10) M-2(22) M-3(10) I-1(5) I-2(0.3) I-3(3) D-1(0.04) D-2(0.4) D-3(0.5)	P-13(135) M-1(10) M-2(22) M-3(10) I-1(5) I-2(0.3) I-3(3) D-1(0.04) D-2(0.4) D-3(0.5) MEK(18)
熱可塑性高分子のT _g (°C)	101	101	89	117
90°Cの粘度 (ポイズ)	2×10^4	8×10^4	2×10^4	1×10^4
厚み (μm)	50	50	50	50
365nm透過率 (%)	38	18	38	38
プレスフロー (μm)	750	630	320	950
ラミネート速度 1m/分				
埋め込み深さ (μm)	80	55	30	85
マスクずれ10μmのずれ保持率 (%)	100	70	100	100
スルーホール断線率 (%)	マスクずれ10μm	0.0	4.0	0.0
	マスクずれ80μm	0.0	15.0	8.0
ラミネート速度 3m/分				
埋め込み深さ (μm)	10	10	5	20
マスクずれ10μmのずれ保持率 (%)	50	15	22	100
スルーホール断線率 (%)	マスクずれ10μm	5.0	70.0	20.0
	マスクずれ80μm	40.0	100.0	80.0

【0063】

【発明の効果】本発明の光硬化性樹脂積層体は、マスクと貫通孔の位置がずれた場合でも、良好なテンティング膜を形成し、エッチング液の貫通孔内への入り込みを防ぎ、かつ感度および解像度が良いため、近年の小径スルーホールを利用した高密度プリント配線板の製造に有利に利用できる。

【図面の簡単な説明】

*【図1】貫通孔の内周縁部から内壁上に樹脂層が形成された状態を示す概略拡大断面図である。

【符号の説明】

- 1 絶縁板
- 2 絶縁板の両面に形成された導体層
- 3 貫通孔
- 4 絶縁板の両面に積層された光硬化性樹脂層

*40

【図1】

